

## Negative working photosensitive lithographic printing plate

Patent Number: ☐ [EP1176467](#)  
Publication date: 2002-01-30  
Inventor(s): OSHIMA YASUHITO (JP)  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)  
Requested Patent: ☐ [JP2002040652](#)  
Application Number: EP20010116791 20010723  
Priority Number(s): JP20000228902 20000728  
IPC Classification: G03F7/033; B41C1/10  
EC Classification: [G03F7/033](#), [B41C1/10A](#)  
Equivalents: ☐ [US2002048725](#)  
Cited patent(s): [JP58134629](#); [JP11258801](#); [JP2000089469](#)

### Abstract

A negative working photosensitive lithographic printing plate is disclosed, which comprises a support having thereon at least one photosensitive layer containing a polymeric binder having repeating units represented by formula (I): wherein R<1> represents a hydrogen atom or a methyl group; R<2> represents a hydrocarbon group which has an alicyclic structure and has 3 to 30 carbon atoms and a valence of n+1; A represents an oxygen atom or -NR<3>-, wherein R<3> represents a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms; and n is an integer of 1 to 5. The negative working photosensitive lithographic printing plate can attain both high productivity and high printing durability. It is especially suitable for drawing with laser light.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-40652

(P2002-40652A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002. 2. 6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	C 2 H 0 9 6
	2/44		C 4 J 0 1 1
	2/46		4 J 0 1 5
	4/00		4 J 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 36 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-228902 (P2000-228902)

(22) 出願日 平成12年7月28日 (2000. 7. 28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 大島 康仁

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感光性平板印刷版

(57) 【要約】

【課題】 高い生産性と耐刷性を併せ持つネガ型感光性平板印刷版、特にレーザー光による描画に適したネガ型感光性平板印刷版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも一般式 (I) で表される繰り返し構造を有する高分子バインダーを含有する感光層を少なくとも一層設けてなることを特徴とするネガ型感光性平板印刷版。

【化1】



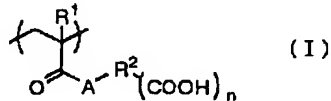
(一般式 (I) 中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数3～30の脂肪族環状構造を有する

(n+1) 価の炭化水素基を表す。Aは酸素原子、または-NR<sup>3</sup>-を表し、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1～10の一価の炭化水素基を表す。nは1～5までの整数を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、一般式 (I) で表される繰り返し構造を有する高分子バインダーを含有する感光層を有することを特徴とするネガ型感光性平板印刷版。

## 【化 1】



(一般式 (I) 中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$  は炭素数 3 ～ 30 の脂肪族環状構造を有する  $(n+1)$  価の炭化水素基を表す。A は酸素原子、または  $-\text{NR}^3-$  を表し、 $\text{R}^3$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の一価の炭化水素基を表す。 $n$  は 1 ～ 5 までの整数を表す。)

【請求項 2】  $\text{R}^2$  が 2 個以上の環を含有してなる脂肪族環状構造を有する炭素数 5 ～ 30 の  $(n+1)$  価の炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 記載のネガ型感光性平板印刷版。

【請求項 3】 感光層に、さらに光または熱重合開始剤、及び付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のネガ型感光性平板印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はネガ型感光性平板印刷版に関し、特にレーザー光による描画に適したネガ型感光性平板印刷版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ネガ型感光性平板印刷版としては親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有する PS 版が広く用いられ、その製版方法として、通常は、リスフィルムを介してマスク露光 (面露光) 後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。近年、画像情報をコンピューターを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきている。そして、その様なデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用される様になってきた。その結果レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフィルムを介す事無く、直接印刷版を製造するコンピューター トゥ プレート (CTP) 技術が切望されており、これに適応したネガ型感光性平板印刷版を得ることが重要な技術課題となっている。

【0003】 このような走査露光可能なネガ型感光性平板印刷版としては、親水性支持体上にレーザー露光によりラジカルやブロンズテッド酸などの活性種を発生する感光性化合物を含有した親油性感光性樹脂層 (以下、感光層ともいう) を設けた構成が提案され、既に上市されている。このネガ型感光性平板印刷版をデジタル情報

に基づきレーザー走査し活性種を発生せしめ、その作用によって感光層に物理的、あるいは化学的な変化を起こし不溶化させ、引き続き現像処理することによってネガ型の平板印刷版を得ることができる。特に、親水性支持体上に感光スピードに優れる光重合開始剤、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物、およびアルカリ現像液に可溶な高分子バインダーとを含有する光重合型の感光層、および必要に応じて酸素遮断性の保護層とを設けたネガ型感光性平板印刷版は、生産性に優れ、さらに現像処理が簡便であり、解像度や着肉性も良いといった利点から、望ましい印刷性能を有する刷版となりうる。

【0004】 従来、感光層を構成する高分子バインダーとしては、特開昭 59-44615 号、特公昭 54-34327 号、特公昭 58-12577 号、特公昭 54-25957 号、特開昭 54-92723 号、特開昭 59-53836 号、特開昭 59-71048 号等に記載されているメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等のアルカリ現像可能な有機高分子ポリマーが用いられてきた。しかし、従来のこうした高分子バインダーを含有する感光層を設けたネガ型感光性平板印刷版は、生産性をさらに高める目的で走査スピードを上げていくと、単位面積当たりの露光エネルギーがそれに対応して小さくなるため、露光部においても十分な硬化が得られなくなり、現像液中のアルカリ成分によって画像部がダメージを受け、高い耐刷性が得られないといった問題を有していたため、さらなる生産性の向上が困難であった。特開 2000-89460 号には、シクロヘキサン環とカルボキシル基からなる構造単位を含むビニル共重合体を含有するポジ型感光性平板印刷版の記載があるが、本発明の技術とは明らかに異なるものである。

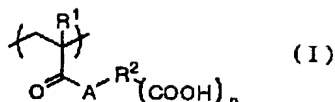
## 【0005】

【本発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は、上記従来技術の欠点を克服し、単位面積当たりの照射エネルギーが少ない露光条件においても十分な耐刷性を与え、高い生産性を有する平板印刷版、特にレーザー光による描画に適した平板印刷版を提供することである。

【0006】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、感光層を構成する高分子バインダーに現像性を付与する共重合成分として、カルボキシル基と環状脂肪族炭化水素構造を同時に有する (メタ) アクリル酸エステルを用いることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を成すに至った。すなわち本発明は、支持体上に、一般式 (I) で表される繰り返し構造を有する高分子バインダーを含有する感光層を少なくとも一層設けてなることを特徴とするネガ型感光性平板印刷版である。ここで、(メタ) アクリル酸とは、アクリル酸、および/またはメタクリル酸を表す。

【0007】

【化2】



【0008】一般式(I)中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は炭素数3～30の脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 価の炭化水素基を表す。Aは酸素原子、または $-\text{NR}^3-$ を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数1～10の一価の炭化水素基を表す。 $n$ は1～5までの整数を表す。

【0009】本発明のネガ型感光性平板印刷版の特徴の一つは、高分子バインダーにアルカリ現像性を付与する共重合成分として、カルボキシル基と環状脂肪族炭化水素構造を同時に有する(メタ)アクリル酸エステルを用いることにある。これによって本発明のネガ型感光性平板印刷版に、単位面積当たりの照射エネルギーが少ない露光条件においても充分な耐刷性と、高い生産性を付与することができる。本発明によって得られる効果の原因は未だ明らかでないが、従来は硬化しているはずの画像部に露光エネルギーが充分でないことに起因して現像液が浸透し、感光層にダメージを与え、耐刷性を低下させていたが、カルボン酸の近傍に疎水性の高い環状脂肪族炭化水素構造を導入することによって、画像部における現像液の浸透が抑制され、高い耐刷性を与えることによって、生産性と耐刷性を両立しているものと考えられる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明のネガ型感光性平板印刷版の感光層について詳細に説明する。

【高分子バインダー】最初に、本発明の特徴である高分子バインダーについて説明する。本発明におけるネガ型感光性平板印刷版の感光層に使用する高分子バインダー(バインダーポリマーともいう)としては、上記一般式

(I)で表される繰り返し構造を含有する線状有機高分子重合体が用いられる。一般式(I)における $\text{R}^2$ としての炭素原子数3から30までの脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 価の炭化水素基としては、任意の置換基によって一個以上置換されていてよいシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ジシクロヘキシル、ターシクロヘキシル、ノルボルナン、デカヒドロナフタレン、パーヒドロフルオレン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、アダマンタン、クアドリシクリン、コングレッサン、キュバン、スピロ[4.4]オクタン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロデカトリエン、シクロオクタテトラエ

ン、ノルボルニレン、オクタヒドロナフタレン、ビシクロ[2.2.1]ヘプタジエン、ビシクロ[4.3.0]ノナジエン、ジシクロペンタジエン、ヘキサヒドロアントラセン、スピロ[4.5]デカジエン等の脂肪族環状構造を有する化合物を構成する任意の炭素原子上の水素原子を $(n+1)$ 個除き、 $(n+1)$ 価の炭化水素基としたものを挙げるができる。 $\text{R}^2$ は、置換基を含めて炭素数3から30である。

【0011】脂肪族環状構造を構成する化合物の任意の炭素原子は、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で、一個以上置き換えられていてもよい。耐刷性の点で、 $\text{R}^2$ は縮合多環脂肪族炭化水素、橋架け環脂肪族炭化水素、スピロ脂肪族炭化水素、脂肪族炭化水素環集合(複数の環が結合または連結基でつながったもの)等、2個以上の環を含有してなる炭素原子数5から30までの置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 価の炭化水素基であることが好ましい。この場合も炭素数は置換基が有する炭素原子を含めてのものである。

【0012】置換基としては水素を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子( $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{I}$ )、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルア

ミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N、N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 ( $-SO_3H$ ) 及びその共役塩基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N、N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N、N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基 ( $-SO_2NHSO_2(alkyl)$ ) 及びその共役塩基、N-アリールスルホニルスルファモイル基 ( $-SO_2NHSO_2(aryl)$ ) 及びその共役塩基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ( $-CONHSO_2(alkyl)$ ) 及びその共役塩基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ( $-CONHSO_2(aryl)$ ) 及びその共役塩基、アルコキシシリル基 ( $-Si(Oalkyl)_3$ )、アリーロキシシリル基 ( $-Si(Oaryl)_3$ )、ヒドロキシシリル基 ( $-Si(OH)_3$ ) 及びその共役塩基、ホスホノ基 ( $-PO_3H_2$ ) 及びその共役塩基、ジアルキルホスホノ基 ( $-PO_3(alkyl)_2$ )、ジアリールホスホノ基 ( $-PO_3(aryl)_2$ )、アルキルアリールホスホノ基 ( $-PO_3(alkyl)(aryl)$ )、モノアルキルホスホノ基 ( $-PO_3H(alkyl)$ ) 及びその共役塩基、モノアリールホスホノ基 ( $-PO_3H(aryl)$ ) 及びその共役塩基、ホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H_2$ ) 及びその共役塩基、ジアルキルホスホノオキシ基 ( $-OPO_3(alkyl)_2$ )、ジアリールホスホノオキシ基 ( $-OPO_3(aryl)_2$ )、アルキルアリールホスホノオキシ基 ( $-OPO_3(alkyl)(aryl)$ )、モノアルキルホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H(alkyl)$ ) 及びその共役塩基、モノアリールホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H(aryl)$ ) 及びその共役塩基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 ( $-B(alkyl)_2$ )、ジアリールボリル基 ( $-B(aryl)_2$ )、アルキルアリールボリル基 ( $-B(alkyl$

50

l)(aryl))、ジヒドロキシボリル基 ( $-B(OH)_2$ ) およびその共役塩基、アルキルヒドロキシボリル基 ( $-B(alkyl)(OH)$ ) およびその共役塩基、アリールヒドロキシボリル基 ( $-B(aryl)(OH)$ ) およびその共役塩基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0013】感光層の設計にもよるが、水素結合可能な水素原子を有する置換基や、特に、カルボン酸よりも酸解離定数 ( $pKa$ ) が小さい酸性を有する置換基は、耐刷性を下げる傾向にあるので好ましくない。一方、ハロゲン原子や、炭化水素基 (アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基)、アルコキシ基、アリーロキシ基などの疎水性置換基は、耐刷を向上する傾向にあるのでより好ましく、特に、環状構造がシクロペンタンやシクロヘキサン等の6員環以下の単環脂肪族炭化水素である場合には、このような疎水性の置換基を有していることが好ましい。これら置換基は可能であるならば、置換基同士、または置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基はさらに置換されていてもよい。

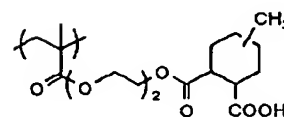
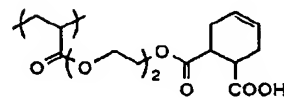
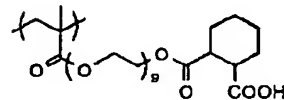
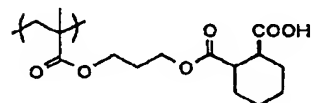
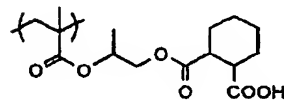
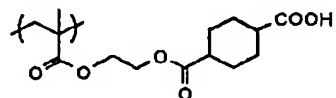
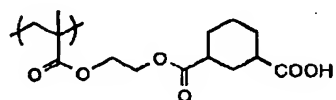
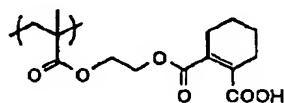
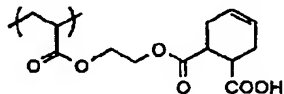
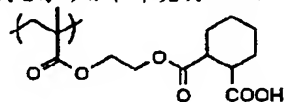
【0014】 $R^3$ としての炭素数1から10までの一価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-ノルボルニル基等の炭素数1~10までの直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の炭素数1~10までのアリール基、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を1個含有する炭素数1~10までのヘテロアリール基、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基等が挙げられる。アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等の炭素数1~10までの直鎖状、分枝状、または環状のアルケニル基が挙げられる。アルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロビニル基、1-ブチニル基、1-オクチニル基等の炭素数1~10までのアルキニル基が挙げられる。 $R^3$ が有してもよい置換基としては、 $R^2$ が有しうる置換基として挙げたものと同様である。但し、 $R^3$ の炭素数は、置換基の炭素数を含めて1~10である。

【0015】合成が容易であることから、Aは酸素原

7

子、またはNHであることが好ましい。nは1から5までの整数を表す。耐刷の点で好ましくは1である。

【0016】以下に一般式(1)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定さ



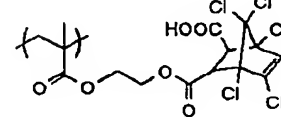
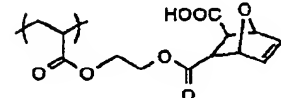
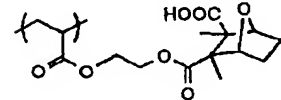
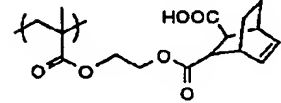
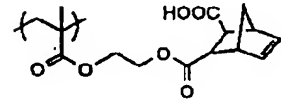
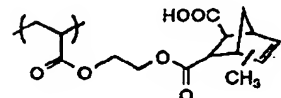
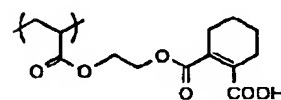
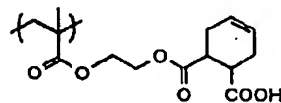
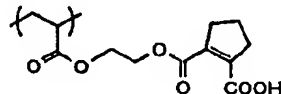
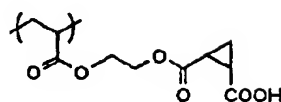
【0018】

8

れるものではない。

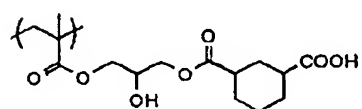
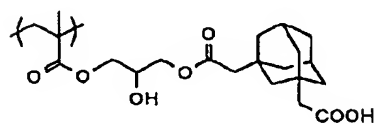
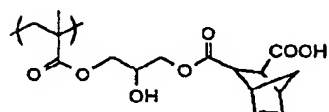
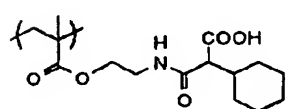
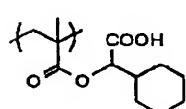
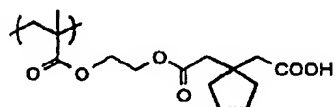
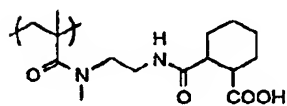
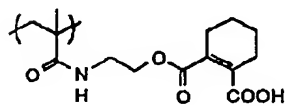
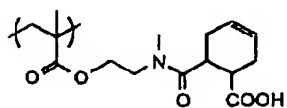
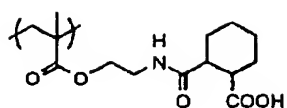
【0017】

【化3】



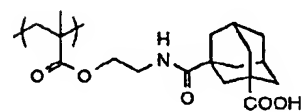
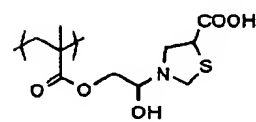
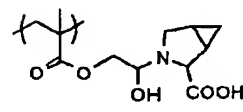
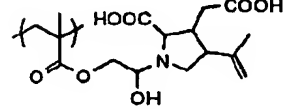
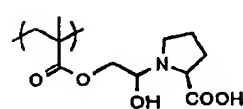
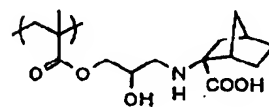
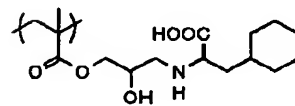
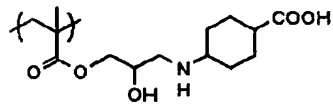
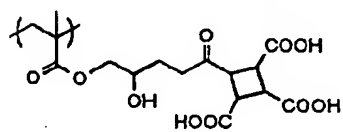
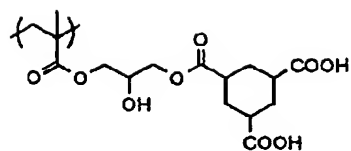
【化4】

9



【0019】

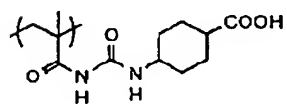
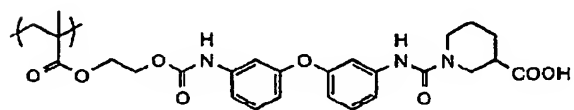
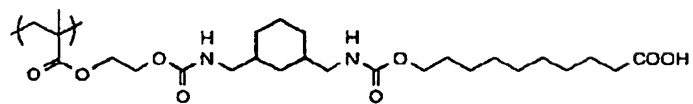
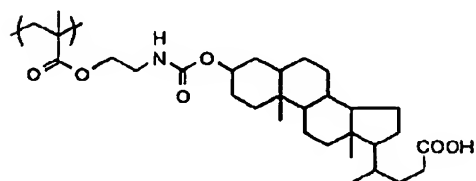
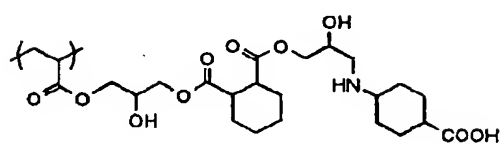
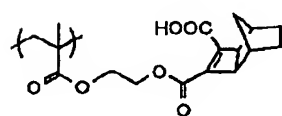
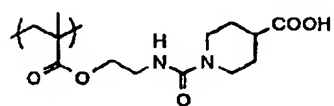
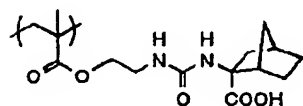
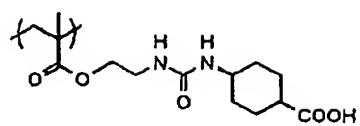
10



【化5】

11

12

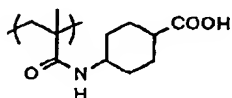
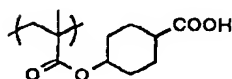
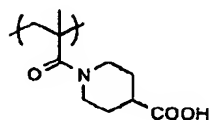
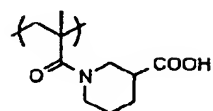
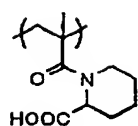


【0020】

【化6】



13



【0021】一般式(I)で表される繰り返し単位は、  
 バインダーポリマー中に1種類であってもよいし、  
 2種類以上含有していてもよい。本発明におけるバイン  
 ダーポリマーは、一般式(I)で表される繰り返し単位  
 だけからなるポリマーであってもよいが、通常、他の共  
 重合成分と組み合わせられ、コポリマーとして使用され  
 る。コポリマーにおける一般式(I)で表される繰り返し  
 単位の総含有量は、その構造や、感光層の設計等によ  
 って適宜決められるが、好ましくはポリマー成分の総モ  
 ル量に対し、1から99モル%、より好ましくは10から  
 70モル%、さらに好ましくは20から50モル%の  
 範囲で含有される。

【0022】コポリマーとして用いる場合の共重合成分  
 としては、ラジカル重合可能なモノマーであれば従来公  
 知のものを制限なく使用できる。具体的には、「高分子  
 データハンドブック—基礎編—(高分子学会編、培風  
 館、1986)」記載のモノマー類が挙げられる。この  
 ような共重合成分は1種類であってもよいし、2種類以  
 上を組み合わせ使用してもよい。

【0023】本発明におけるバインダーポリマーの分子  
 量は、画像形成性や耐刷性の観点から適宜決定される。  
 通常、分子量が高くなると、耐刷性は優れるが、画像形  
 成性は劣化する傾向にある。逆に、低いと、画像形成性  
 は良くなるが、耐刷性は低くなる。好ましい分子量とし  
 ては、2,000から1,000,000、より好ましくは5,000  
 から500,000、さらに好ましくは10,000から200,000の範囲である。

14

【0024】また、本発明のネガ型感光性平板印刷版の  
 感光層に用いられる高分子バインダーは、一般式(I)  
 で表される繰り返し構造を有する高分子バインダー単独  
 であってもよいし、他の高分子バインダーを1種以上併  
 用して、混合物として用いてもよい。併用される高分子  
 バインダーは、高分子バインダー成分の総重量に対し1  
 から60重量%、好ましくは1から40重量%、さらに  
 好ましくは1から20重量%の範囲で用いられる。併用  
 できる高分子バインダーとしては、従来公知のものを制  
 10 限なく使用でき、具体的には、本業界においてよく使用  
 されるアクリル主鎖バインダーや、ウレタンバインダー  
 等が好ましく用いられる。

【0025】感光層中での一般式(I)で表される繰  
 返し構造を有する高分子バインダー及び併用してもよい  
 高分子バインダーの合計量は、適宜決めることができる  
 が、感光層中の不揮発性成分の総重量に対し、通常10  
 ～90重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好  
 ましくは30～70重量%の範囲である。

【0026】次に、高分子バインダー以外の感光層中に  
 20 添加される成分について説明する。本発明のネガ型感光  
 性平板印刷版の感光層に用いられる画像形成のためのネ  
 ガ型感光材料としては、従来公知のものであれば制限な  
 く使用できる。このようなネガ型感光材料としては、光  
 または熱酸発生剤と酸触媒架橋性化合物との組み合わせ  
 や、光または熱重合開始剤とラジカル付加重合可能なエ  
 チレン性不飽和結合を有する化合物の組み合わせ等がある  
 が、光または熱重合開始剤、およびラジカル付加重合  
 可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有して  
 なる光または熱重合性感光層であることが特に好まし  
 30 い。さらに、本発明におけるネガ型感光性平板印刷版  
 は、300から1,200nmの波長を有するレーザー  
 光での直接描画での製版に特に好適であり、従来の平版  
 印刷版に比べ、高い耐刷性を発現する。

【0027】[光または熱重合性ネガ型感光層] 本発明  
 の平版印刷版における特に好ましい感光層は、必須成分  
 として、一般式(I)で表される繰り返し単位を有する  
 高分子バインダー、光または熱重合開始剤、および付加  
 重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(以  
 40 下、単に付加重合性化合物ともいう)を含有してなる光  
 または熱重合性ネガ型感光層である。その他、この感光  
 層には必要に応じて、増感剤、着色剤、可塑剤、重合  
 禁止剤などの種々の添加剤を加えてもよい。

【0028】[付加重合性化合物] 光又は熱重合性ネガ  
 型感光層に使用される、少なくとも一個のエチレン性不  
 飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、末端エチ  
 レン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上  
 有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産  
 業分野において広く知られるものであり、本発明におい  
 てはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これら  
 50 は、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、

3 量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸

(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など) や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらにハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0029】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ (アクリロイルオキシプロピル) エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0030】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチ

レングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス [p- (3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル] ジメチルメタン、ビス [p- (メタクリルオキシエトキシ) フェニル] ジメチルメタン等がある。

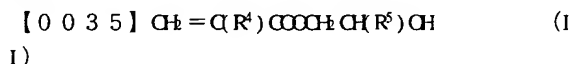
【0031】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0032】その他のエステルの例として、例えば、特公昭 46-27926、特公昭 51-47334、特開昭 57-196231 記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭 59-5240、特開昭 59-5241、特開平 2-226149 記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平 1-165613 記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0033】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭 54-21726 記載のシクロヘキシン構造を有するものをあげる事ができる。

【0034】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭 48-41708 号公報中に記載されている 1 分子に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化

合物に、下記一般式 (IV) で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



1) 【0036】 (ただし、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は、H または  $\text{CH}_3$  を示す。)

【0037】 また、特開昭 51-37193 号、特公平 2-32293 号、特公平 2-16765 号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 58-49860 号、特公昭 56-17654 号、特公昭 62-39417 号、特公昭 62-39418 号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭 63-277653 号、特開昭 63-260909 号、特開平 1-105238 号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによつては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0038】 その他の例としては、特開昭 48-64183 号、特公昭 49-43191 号、特公昭 52-30490 号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭 46-43946 号、特公平 1-40337 号、特公平 1-40336 号記載の特定の不飽和化合物や、特開平 2-25493 号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭 61-22048 号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300-308 ページ (1984 年) に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0039】 これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的なネガ型感光性平板印刷版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感光スピードの点では 1 分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2 官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3 官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基 (例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物) のものを併用することで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他

の成分 (例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等) との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2 種以上の併用により相溶性を向上させる事がある。また、基板や後述のオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感光層中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題 (例えば、感光層成分の転写、粘着に由来する製造不良) や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、付加重合性化合物は、感光層中の不揮発性成分に対して、好ましくは 5-80 重量%、更に好ましくは 25-75 重量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても 2 種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施する。

【0040】 [光又は熱重合開始剤] 光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光重合開始剤、または 2 種以上の光重合開始剤の併用系 (光重合開始系) を適宜選択して使用することができる。青色半導体レーザー、Ar レーザー、赤外半導体レーザーの第 2 高調波、SHG-YAG レーザーを光源とする場合には、種々の光重合開始剤 (系) が提案されており、例えば米国特許第 2,850,445 号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば染料とアミンの複合開始系 (特公昭 44-20189 号)、ヘキサアリアルピイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系 (特公昭 45-37377 号)、ヘキサアリアルピイミダゾールと p-ジアルキルアミノベンジリデンケトン (特公昭 47-2528 号、特開昭 54-155292 号)、環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物と染料の系 (特開昭 48-84183 号)、環状トリアジンとメロシアニン色素の系 (特開昭 54-151024 号)、3-ケトクマリンと活性剤の系 (特開昭 52-112681 号、特開昭 58-15503 号)、ピイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系 (特開昭 59-140203 号)、有機過酸化物と色素の系 (特開昭 59-1504 号、特開昭 59-140203 号、特開昭 59-189340 号、特開昭 62-174203 号、特公昭 62-1641 号、米国特許第 4766055 号)、染料と活性ハロゲン化合物の系 (特開昭 63-171810 号、特開昭 63-258903 号、特願平 2-63054 号など)、染料とボレート化合物の系 (特開昭 62

ー143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号など）、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系（特開平2-179643号、特開平2-244050号）、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系（特開昭63-221110号）、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系（特開平4-221958号、特開平4-219756号）、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系（特開平6-295061号）、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系（特開平8-334897号）等を挙げることができる。

【0041】本発明のネガ型感光性平板印刷版の感光層において、特に好ましい光重合開始剤（系）は、少なくとも1種のチタノセンを含有する。本発明において光重合性開始剤（系）として用いられるチタノセン化合物は、その他の増感色素との共存下で光照射した場合、活性ラジカルを発生し得るチタノセン化合物であればいずれであってもよく、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41483号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-291号、特開平3-27393号、特開平3-12403号、特開平6-41170号公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

【0042】さらに具体的には、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル（以下「T-1」ともいう。）、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス（シクロペンタジエニル）-ビス（2, 6-ジフルオロ-3-（ビル-1-イル）フェニル）チタニウム（以下「T-2」ともいう。）等を挙げることができる。

【0043】これらのチタノセン化合物は、さらに、感

光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素や、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。これらのチタノセン化合物の使用法に関しても、先述の付加重合性化合物同様、ネガ型感光性平板印刷版の性能設計により適宜、任意に設定できる。例えば、2種以上併用することで、感光層への相溶性を高める事ができる。上記チタノセン化合物等の光重合開始剤の使用量は通常多い方が感光性の点で有利であり、感光層の不揮発性成分100重量部に対し、0.5～80重量部、好ましくは1～50重量部の範囲で用いることで十分な感光性が得られる。一方、本発明の主要な目的である、黄色等、白色灯化での使用に際しては、500nm付近の光によるカブリ性の点からチタノセンの使用量は少ない事が好ましいが、その他の増感色素との組み合わせによりチタノセンの使用量は6重量部以下、さらに1.9重量部以下、さらには1.4重量部以下にまで下げてても十分な感光性を得ることができる。

【0044】760から1,200nmの赤外線を発するレーザーを光源とする場合には、通常、赤外線吸収剤を用いることが必須である。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、ラジカル発生剤が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0045】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0046】また、米国特許第5,156,938号記

10

20

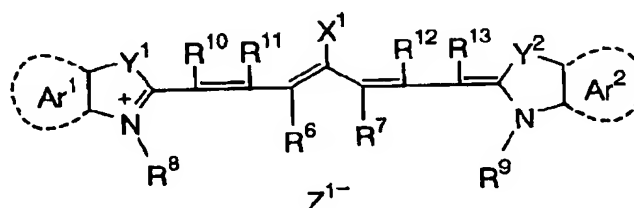
30

40

50

載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3, 881, 924 号記載の置換されたアリールベンゾ (チオ) ピリリウム塩、特開昭 57-142645 号 (米国特許第 4, 327, 169 号) 記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 58-181051 号、同 58-220143 号、同 59-41363 号、同 59-84248 号、同 59-84249 号、同 59-146063 号、同 59-146061 号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 59-216146 号記載のシアニン色素、米国特許第 4, 283, 475 号に記

### 一般式 (III)



【0048】一般式 (III) 中、X¹ は、ハロゲン原子、または X²-L¹ を示す。ここで、X² は酸素原子または、硫黄原子を示し、L¹ は、炭素原子数 1 から 12 の炭化水素基を示す。R⁶ および R⁷ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 から 12 の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R⁶ および R⁷ は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R⁶ と R⁷ とは互いに結合し、5 員環または 6 員環を形成していることが特に好ましい。

【0049】Ar¹、Ar² は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y² は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。R⁸、R⁹ は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R¹⁰、R¹¹、R¹² および R¹³ は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z¹⁻ は、対アニオンを示す。ただし、R⁶ から R¹³ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z¹⁻ は必要ない。好ましい Z¹⁻ は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましく

514 号、同 5-19702 号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第 4, 756, 993 号明細書中に式 (I)、(II) として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式 (III) で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0047】

【化 7】

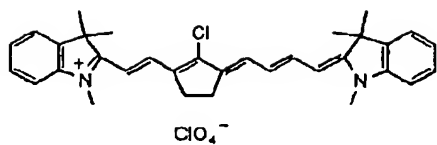
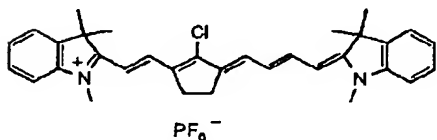
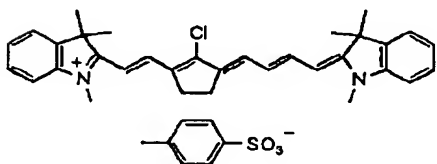
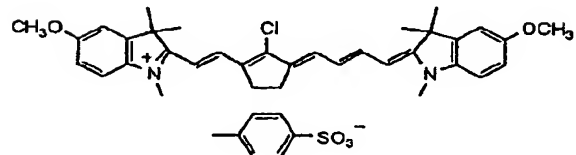
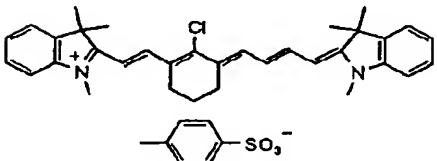
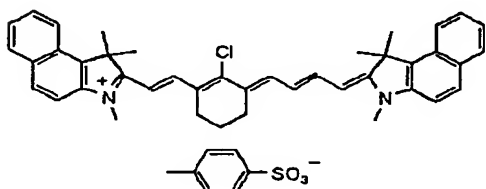
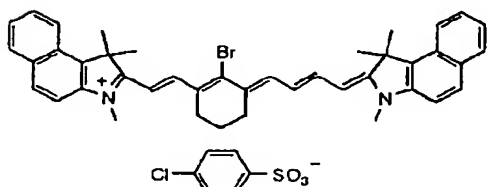
は、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0050】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (III) で示されるシアニン色素の具体例としては、以下の特願平 11-310623 号明細書に記載されたものを挙げることができる。

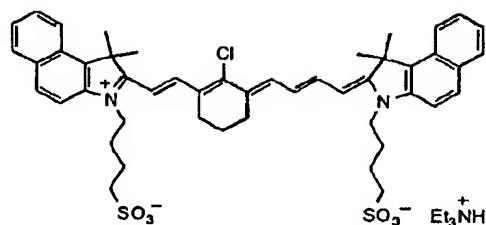
【0051】

【化 8】

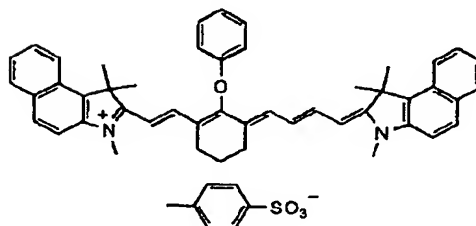
23

 $\text{PF}_6^-$  $-\text{SO}_3^-$  $-\text{SO}_3^-$  $-\text{SO}_3^-$  $\text{Cl}-\text{SO}_3^-$ 

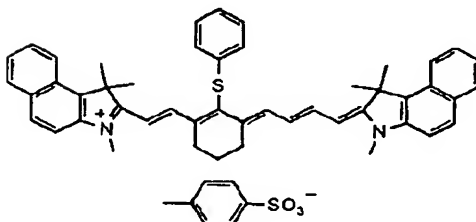
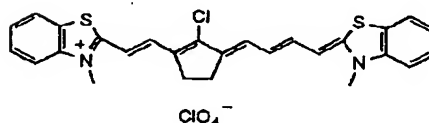
24



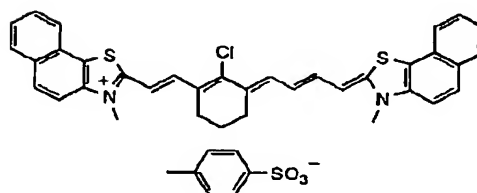
10



20

 $\text{ClO}_4^-$ 

30



【0052】

【化9】

【0053】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン

系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0054】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。顔料の粒径は0.01μmから10μmの範囲にあることが好ましく、0.05μmから1μmの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1μmから1μmの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01μm未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10μmを越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0055】これらの赤外線吸収剤は、感光層に添加してもよいし、別の層、例えば上塗り層、下塗り層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型感光性平版印刷版を作成した際に、感光層の波長760nmから1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1から3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と感光層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。感光層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に感光層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

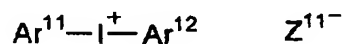
【0056】熱分解型ラジカル発生剤は、前記赤外線吸収剤と組み合わせて用い、赤外線レーザーを照射した際にラジカルを発生する化合物を指す。ラジカル発生剤としては、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合

物、キノンジアジドなどが挙げられるが、オニウム塩が高感度であり、好ましい。本発明においてラジカル重合開始剤として好適に用い得るオニウム塩について説明する。好ましいオニウム塩としては、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式（IV）から（VI）で表されるオニウム塩である。

【0057】

【化10】

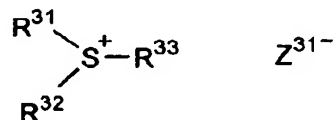
一般式（IV）



一般式（V）



一般式（VI）

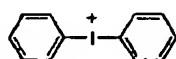


【0058】式（IV）中、Ar<sup>11</sup>とAr<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下（置換基の炭素数を含む）のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。Z<sup>11-</sup>はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0059】式（V）中、Ar<sup>21</sup>は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下（置換基の炭素数を含む）のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。Z<sup>21-</sup>はZ<sup>11-</sup>と同義の対イオンを表す。

【0060】式（VI）中、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>及びR<sup>33</sup>は、そ

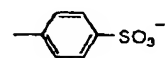
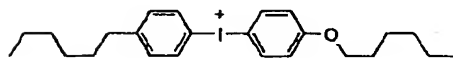
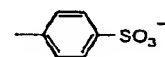
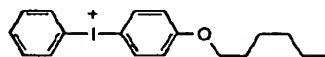
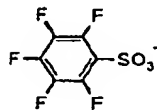
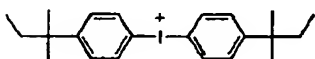
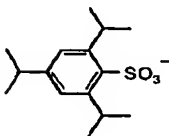
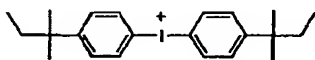
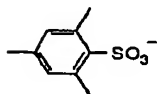
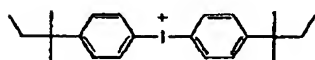
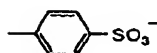
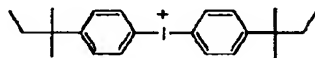
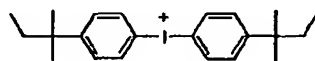
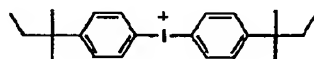
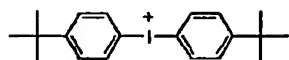
れぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下（置換基の炭素数を含む）の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $Z^{3+}$  は  $Z^{1+}$  と同義の対イオンを表す。



【0061】本発明において、ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、下記の特願平11-310623号明細書に記載されたものを挙げることができる。

【0062】

【化11】

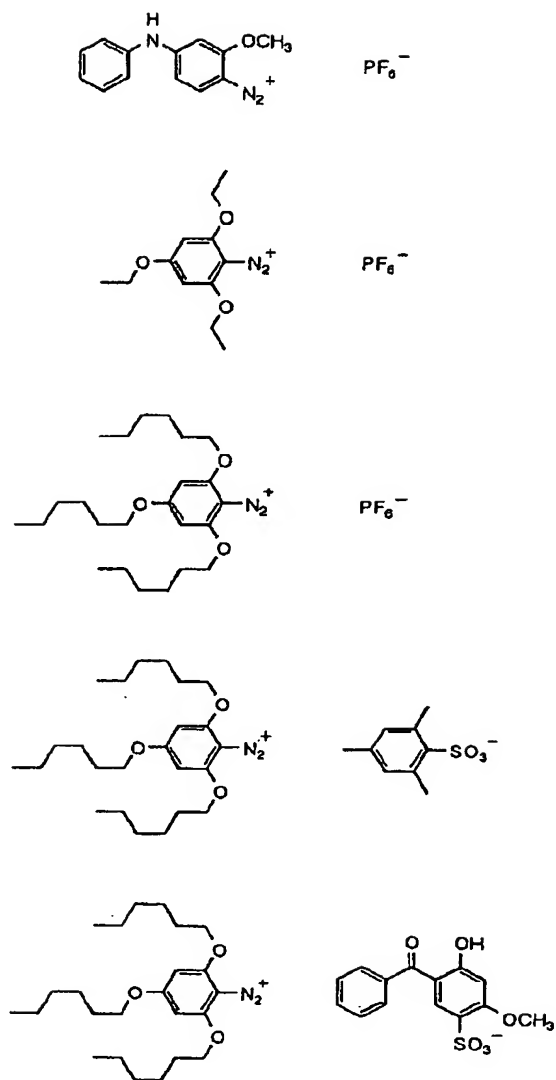


【0063】

【化12】



29



【0064】

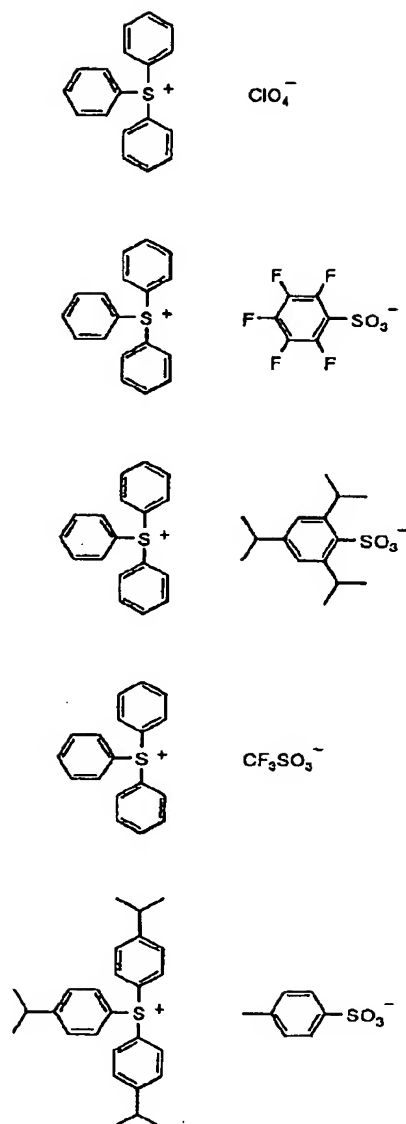
【化13】

30

10

20

30



40

50

【0065】本発明において用いられる熱分解型ラジカル発生剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、ネガ型感光性平版印刷版の取り扱いを白灯下で実施することができる。これら熱分解型ラジカル発生剤は、感光層塗布液の全不揮発性成分に対し0.1から50重量%、好ましくは0.5から30重量%、特に好ましくは1から20重量%の割合で感光層塗布液中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのラジカル発生剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらの熱分解型ラジカル発生剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、同一の層に添加するのがより好ましい。

【0066】本発明のネガ型感光性平板印刷版の感光層として好ましい光または熱重合性ネガ型感光層には、以上の基本成分の他に、さらにその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

〔共増感剤〕光重合性感光層には、共増感剤を用いることで、該感光層の感度をさらに向上させる事ができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、先述の光重合開始剤（系）の光吸収により開始される光反応と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種（ラジカル、過酸化合物、酸化剤、還元剤等）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、（a）還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、（b）酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、（c）活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかについては、通説がない場合も多い。

【0067】（a）還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素－ハロゲン結合を有する化合物：還元的に炭素－ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル－s－トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

窒素－窒素結合を有する化合物：還元的に窒素－窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリアルビイミダゾール類等が好適に使用される。

酸素－酸素結合を有する化合物：還元的に酸素－酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化合物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素－ヘテロ結合や、酸素－窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリアルヨードニウム塩類、トリアリアルスルホニウム塩類、N－アルコキシビリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

フェロセン、鉄アレエン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

【0068】（b）酸化されて活性ラジカルを生成する

化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素－ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリアルアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC－X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N－フェニルグリシン類、N－トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S－S結合を有する化合物もS－S解裂による増感が知られる。

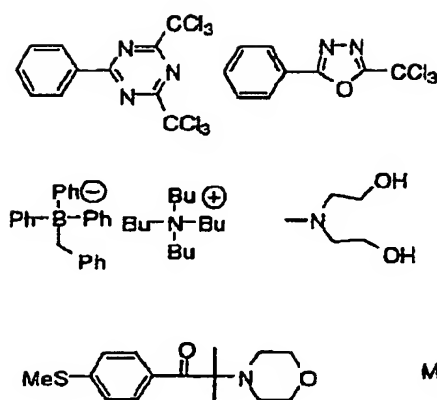
【0069】 $\alpha$ －置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル－ $\alpha$ 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したものも同様の作用を示す。具体的には、2－アルキル－1－[4－（アルキルチオ）フェニル]－2－モルフォリノプロノン－1類、並びに、これらとヒドロキシアミン類とを反応したのち、N－OHをエーテル化したオキシムエーテル類を挙げる事ができる。スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的には、アリアルスルフィン酸ナトリウム等を挙げる事ができる。

【0070】（c）ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物：例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンする事によりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2－メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭9-236913号中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。以下に、その一部を例示するが、本発明のネガ型感光性平板印刷版の感光層に用いられるものは、これらに限定されるものではない。

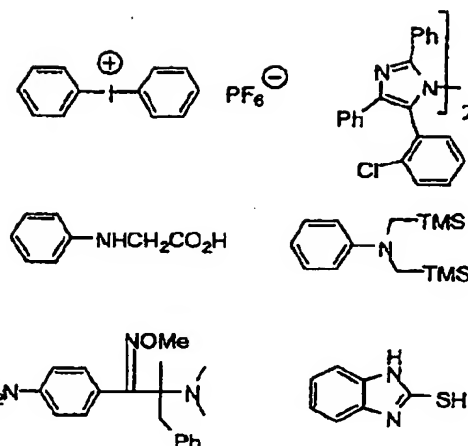
【0071】

【化14】

33



34



【0072】これらの共増感剤に関しても、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素やチタノセン、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。これらの共増感剤は、単独または2種以上併用して用いることができる。使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100重量部に対し0.05～100重量部、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは3～50重量部の範囲が適当である。

【0073】〔重合禁止剤〕また、本発明のネガ型感光性平板印刷版の感光層として特に好ましい光または熱重合性ネガ型感光層においては、ネガ型感光性組成物の製造中あるいは保存中において、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物中の不揮発性成分の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5重量%～約10重量%が好ましい。

【0074】〔着色剤〕さらに、本発明のネガ型感光性平板印刷版の感光層に、その着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版として

の、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性とといったいわゆる検版性を向上させる事ができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5重量%～約5重量%が好ましい。

【0075】〔その他の添加剤〕さらに、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、高分子バインダーと付加重合性化合物との合計重量に対して一般的に10重量%以下の範囲で添加することができる。また、後述する膜強度(耐肉性)向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

【0076】上記の感光層を塗設する際には、該感光層成分の光重合性組成物を種々の有機溶剤に溶かして、該中間層上に塗布するように供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエ

ーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

【0077】前記感光層の被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の主要な目的である走査露光用ネガ型感光性平板印刷版としては、その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m<sup>2</sup>～約10g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは0.5～5g/m<sup>2</sup>である。

【0078】〔支持体〕本発明のネガ型感光性平板印刷版の支持体としては、従来公知の、ネガ型感光性平板印刷版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。使用される支持体は寸法的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面に対し、必要に応じ親水性の付与や、強度向上等の目的で、適切な公知の物理的、化学的処理を施しても良い。

【0079】特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板はさらに好ましい。また、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0080】アルミニウム板とは、寸法的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム

板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム（合金）がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することが出来る。また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm～0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及びユーザーの希望により適宜変更することができる。アルミニウム基板には適宜必要に応じて後述の基板表面処理が施されてもよい。もちろん施されなくてもよい。

【0081】〔粗面化処理〕粗面化処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイニングなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイニング法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立とするボールグレイニング法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を粗面化するブラシグレイニング法のような機械的粗面化法を用いることができる。その中でも粗面化に有用に使用される方法は塩酸または硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電気量は50C/dm<sup>2</sup>～400C/dm<sup>2</sup>の範囲である。さらに具体的には、0.1～50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度20～80℃、時間1秒～30分、電流密度100C/dm<sup>2</sup>～400C/dm<sup>2</sup>の条件で交流及び／または直流電解を行うことが好ましい。

【0082】このように粗面化処理したアルミニウム基板は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされてもよい。好適に用いられるエッチング剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等であり、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%、20～100℃である。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、

フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90℃の温度の15～65重量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。以上のように処理された後、処理面の中心線平均粗さRaが0.2～0.5μmであれば、特に方法条件は限定しない。

【0083】〔陽極酸化処理〕以上のようにして処理され酸化物層を形成したアルミニウム基板には、その後に陽極酸化処理がなされる。陽極酸化処理は硫酸、燐酸、シュウ酸もしくは硼酸／硼酸ナトリウムの水溶液が単独もしくは複数種類組み合わせで電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。さらには第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えばNa、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては0～10000ppm程度含まれても良い。陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは30～500g／リットル、処理液温10～70℃で、電流密度0.1～40A／m<sup>2</sup>の範囲で直流または交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは0.5～1.5μmの範囲である。好ましくは0.5～1.0μmの範囲である。以上の処理によって作製された支持体が、陽極酸化皮膜に存在するマイクロボアのボア径が5～10nm、ボア密度が8×10<sup>15</sup>～2×10<sup>16</sup>個／m<sup>2</sup>の範囲に入るように処理条件は選択されなければならない。

【0084】前記支持体表面の親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理としては、シリケートまたはポリビニルホスホン酸等による親水化処理が施される。皮膜はSi、またはP元素量として2～40mg／m<sup>2</sup>、より好ましくは4～30mg／m<sup>2</sup>で形成される。塗布量はケイ光X線分析法により測定できる。

【0085】上記の親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩、またはポリビニルホスホン酸が1～30重量%、好ましくは2～15重量%であり、25℃のpHが10～13である水溶液に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を、例えば15～80℃で0.5～120秒浸漬することにより実施される。

【0086】前記親水化処理に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウ

ム、ケイ酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げるができる。

【0087】アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2種以上組み合わせで使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10重量%であり、さらに好ましい範囲は0.05～5.0重量%である。また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理および親水化処理を組合せた表面処理も有用である。

【0088】〔中間層〕本発明におけるネガ型感光性平板印刷版には、感光層と基板との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭50-7481号、特開昭54-72104号、特開昭59-101651号、特開昭60-149491号、特開昭60-232998号、特開平3-56177号、特開平4-282637号、特開平5-16558号、特開平5-246171号、特開平7-159983号、特開平7-314937号、特開平8-202025号、特開平8-320551号、特開平9-34104号、特開平9-236911号、特開平9-269593号、特開平10-69092号、特開平10-115931号、特開平10-161317号、特開平10-260536号、特開平10-282682号、特開平11-84674号、特願平8-225335号、特願平8-270098号、特願平9-195863号、特願平9-195864号、特願平9-89646号、特願平9-106068号、特願平9-183834号、特願平9-264311号、特願平9-127232号、特願平9-245419号、特願平10-127602号、特願平10-170202号、特願平11-36377号、特願平11-165861号、特願平11-284091号、特願2000-14697号等に記載のものを挙げるができる。

【0089】〔保護層〕本発明の好ましい形態である光

又は熱重合性ネガ型感光層を有するネガ型感光性平板印刷版には、通常、露光を大気中で行うため、前述の感光層の上に、さらに、保護層を設ける事が好ましい。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、この様な保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。この様な、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルおよびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては71~100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

【0090】保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用)、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程(保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程)、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の感光層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害

により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改善すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292,501号、米国特許第44,563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60重量%混合し、感光層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0091】その他、本発明のネガ型感光性平板印刷版から平版印刷版を製版するための製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。この様な加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部迄がかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200~500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0092】本発明のネガ型感光性平板印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いる事ができる。望ましい、光源の波長は300nmから1200nmであり、具体的にはレーザ各種の光源が好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでも良い。また、本発明のネガ型感光性平板印刷版の感光層成分は、高い水溶性のものを使用する事で、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、この様な構成のネガ型感光性平板印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光-現像といった方式を行う事もできる。

【0093】また、本発明のネガ型感光性平板印刷版に対するその他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

【0094】本発明のネガ型感光性平板印刷版は、露光された後、現像処理される。かかる現像処理に使用される現像液としては、pH14以下のアルカリ水溶液が特に好ましく、より好ましくはアニオン系界面活性剤を含有するpH8~12のアルカリ水溶液が使用される。例

例えば、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0095】また本発明のネガ型感光性平板印刷版の現像処理においては、現像液中にアニオン界面活性剤1～20重量%加えるが、より好ましくは、3～10重量%で使用される。少なすぎると現像性が悪化し、多すぎると画像の耐摩耗性などの強度が劣化するなどの弊害が出る。アニオン界面活性剤としては、例えばラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えばイソプロピルナフトレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフトレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフトルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリールスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8～22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、たとえば $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類などが含まれる。

【0096】必要に応じてベンジルアルコール等の水と混合するような有機溶媒を現像液に加えてもよい。有機溶媒としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。たとえば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1, 4-フェニルブタノール、2, 2-フェニルブタノール、1, 2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、*o*-メトキシベンジルアルコール、*m*-メトキシベンジルアルコール、*p*-メトキシベンジルアルコ

ール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総重量に対して1～5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、アニオン界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これはアニオン界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0097】また、さらに必要に応じ、消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $Na_2P_2O_7$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 、 $Na_3P_3O_9$ 、 $Na_2O_4P(NaO_3P)PO_3Na_2$ 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミンドリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 2-ジアミノシクロヘキサントテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他2-ホスホノブタントリカルボン酸-1, 2, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタントリカルボン酸-2, 3, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1, 2, 2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲で含有させられる。

【0098】更に、自動現像機を用いて、該ネガ型感光性平板印刷版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合米国特許第4, 882, 246号に記載されている方法で補充することが好ましい。また、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号、同57-7427号の各公報に記載されている現像液も好ましい。

【0099】このようにして現像処理されたネガ型感光

性平板印刷版は、特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明のネガ型感光性平板印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせる用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC（富士写真フイルム株式会社製）等が挙げられる。

#### 【0100】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0101】（合成例1）アセトン（1,000ml）にcis-1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物（308.3g）、メタクリル酸（2-ヒドロキシエチル）（273.3g）、および4-（ジメチルアミノ）ピリジン（4.9g）を加え、5時間加熱還流した。アセトンを減圧下留去した後、1規定塩酸（500ml）と酢酸エチル（2,000ml）を加え、抽出作業を行った。有機層を飽和食塩水（500ml）で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム（100g）を加え1時間静置し、脱水処理した。硫酸マグネシウムをろ別した

表1

バインダー ポリマー	一般式（I）で表される 繰り返し単位	その他の 共重合成分	共重合モル比 （仕込み）	分子量 （万）	酸価 （meq/g）
P-1	PC-1	POC-1	29/71	4.6	1.72
P-2	PC-2	POC-1	35/65	6.2	2.00
P-3	PC-3	POC-1	26/74	3.6	1.50
P-4	PC-3	POC-1	32/68	6.2	1.78
P-5	PC-4	POC-1	28/72	3.7	1.55
P-6	PC-6	POC-1	40/60	11.5	2.10
P-7	PC-8	POC-1	30/70	4.8	1.75
P-8	PC-9	POC-1	15/85	0.9	0.98
P-9	PC-10	POC-1	29/71	4.8	1.72
P-10	PC-12	POC-1	23/77	3.8	1.43
P-11	PC-13	POC-1	27/73	3.9	1.60
P-12	PC-14	POC-1	8/92	2.4	1.15
P-13	PC-16	POC-1	22/78	4.1	1.30
P-14	PC-17	POC-1	30/70	8.4	1.58
P-15	PC-18	POC-1	25/75	4.5	1.41

後、減圧下酢酸エチルを留去すると、白色の固体が得られた。これを粉碎後、水（2,000ml）に加え、2時間攪拌した後、ろ別乾燥することにより、2-〔2-（メタクリロイルオキシ）エトキシカルボニル〕シクロヘキサジカルボン酸の白色固体（518.9g）を得た。

【0102】（合成例2）メタクリル酸アリル（35.8g）、合成例1で得た2-〔2-（メタクリロイルオキシ）エトキシカルボニル〕シクロヘキサジカルボン酸（33.0g）、および2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（0.99g）のプロピレングリコールモノメチルエーテル（310g）溶液を窒素気流下、70℃でプロピレングリコールモノメチルエーテル（310g）に2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに70℃で2時間攪拌した。放冷した後、この溶液を激しく攪拌した水（4,000ml）に投入し、さらに1時間攪拌した。析出した白色粉体をろ別、乾燥することにより、表1記載のバインダーポリマー（P-1）（66.8g）を得た。ゲルパーミテーションクロマトグラフィー法により測定したこのポリマーの重量平均分子量は、ポリスチレン換算で4.6万、酸価は1.72meq/gであった。

【0103】同様にして表1および表2記載のバインダーポリマー（P-2）から（P-30）を得た。

#### 【0104】

【表1】

#### 【0105】

【表2】

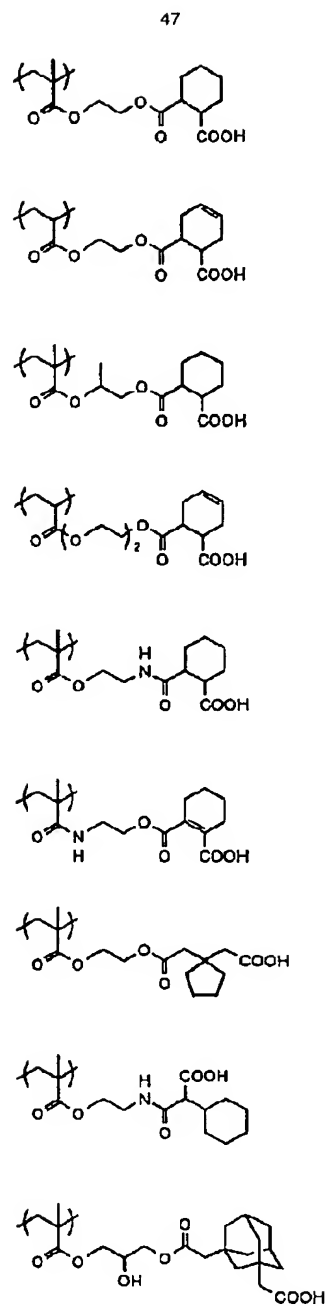


表2

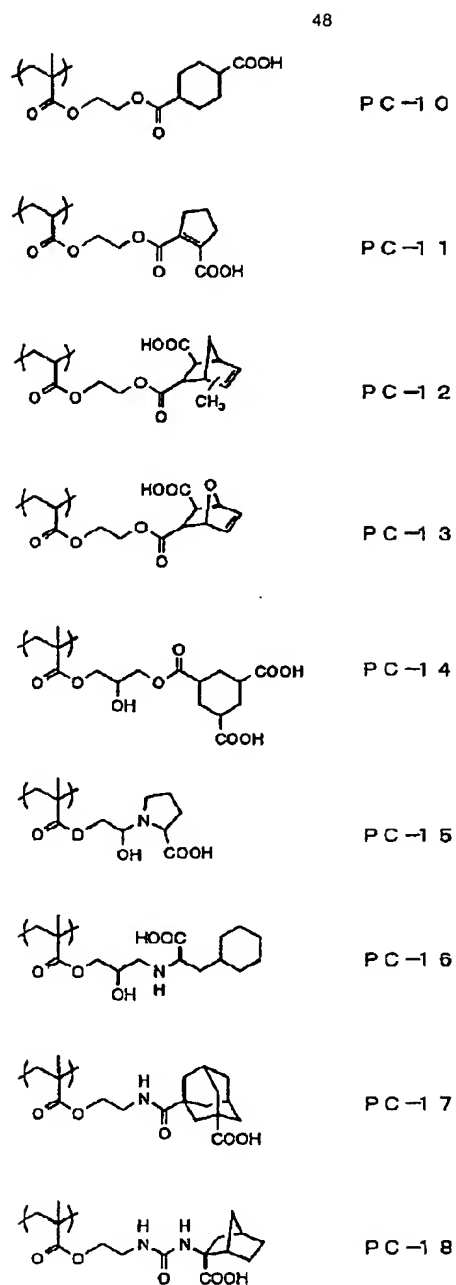
バインダー ポリマー	一般式 (I) で表される 繰り返し単位	その他の共重合成分		共重合モル比 (仕込み)	分子量 (万)	酸価 (meq/g)
P-16	PC-1	POC-1	POC-2	29/51/20	4.6	1.72
P-17	PC-2	POC-2	POC-3	32/50/18	5.2	1.69
P-18	PC-2	POC-3	POC-4	19/45/36	6.2	1.74
P-19	PC-3	POC-2	POC-5	20/40/40	0.9	1.13
P-20	PC-4	POC-5	POC-6	32/50/18	4.5	1.74
P-21	PC-5	POC-1	POC-7	40/43/17	12.3	2.70
P-22	PC-7	POC-1	POC-8	34/55/11	9.7	2.22
P-23	PC-9	POC-2	POC-4	30/50/20	2.0	1.34
P-24	PC-11	POC-2	POC-8	18/60/22	6.5	1.89
P-25	PC-12	POC-5	POC-6	27/53/20	3.9	1.63
P-26	PC-13	POC-3	POC-8	15/65/20	6.3	2.17
P-27	PC-15	POC-2	POC-7	23/58/19	4.4	2.07
P-28	PC-17	POC-1	POC-7	33/55/12	5.6	2.12
P-29	PC-17	POC-5	POC-8	30/60/10	6.1	2.01
P-30	PC-18	POC-4	POC-7	25/40/35	7.6	3.22

【0106】

【化15】

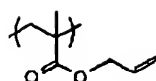


【0107】

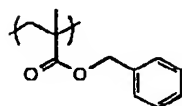


【化16】

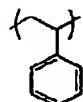
49



POC-1



POC-2



POC-3



POC-4

【0108】（実施例1～20、比較例1～3）以下の手順でネガ型感光性平板印刷版を作製し、印刷性能を評価した。結果を表3に示す。

【0109】〔支持体の作成〕厚さ0.24mm、幅1030mmのJIS A 1050アルミニウム板を用いて以下のように連続的に処理を行った。

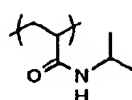
（a）既存の機械的粗面化装置を使って、比重1.12の研磨剤（パミス）と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は40～45 $\mu$ m最大粒径は200 $\mu$ mだった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロンを使用し、毛長50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは $\phi$ 300mmのステンレス製の筒に穴を開けて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラー（ $\phi$ 200mm）の距離は300mmであった。ブラシローラーはブラシを回転させる駆動モーターの負荷が、ブラシローラーをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kwプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じで回転数は200rpmであった。

【0110】（b）アルミニウム板を苛性ソーダ濃度2.6重量%、アルミニウムイオン濃度6.5重量%、温度70℃でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を13g/m<sup>2</sup>溶解した。その後スプレーによる水洗を行った。

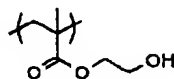
（c）温度30℃の硝酸濃度1重量%水溶液（アルミニウムイオン0.5重量%含む）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0111】（d）60Hzの交流電圧を用いて連続的

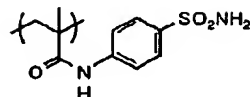
50



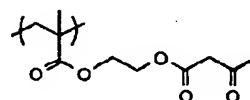
POC-5



POC-6



POC-7



POC-8

に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸1重量%水溶液（アルミニウムイオン0.5重量%、アンモニウムイオン0.007重量%含む）、温度40℃であった。交流電源は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが2msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で255C/cm<sup>2</sup>であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0112】（e）アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26重量%、アルミニウムイオン濃度6.5重量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.2g/m<sup>2</sup>溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

（f）温度60℃の硫酸濃度25重量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5重量%含む）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーによる水洗を行った。

【0113】（g）既存の二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一および第二電解部長各6m、第一給電部長3m、第二給電部長3m、第一及び第二給電電極長各2.4m）を使って電解部の硫酸濃度170g/リットル（アルミニウムイオンを0.5重量%含む）、温度38℃で陽極酸化処理を行った。その後スプレーによる水洗を行った。この時、陽極酸化装置においては、電源からの電流は、第一給電部に設けられた第一給電電極に流れ、電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第一電解

部で板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させ、第一給電部に設けられた電解電極を通り、電源に戻る。一方、電源からの電流は、第二給電部に設けられた第二給電電極に流れ、同様に電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第二電解部で板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させるが、電源から第一給電部に給電される電気量と電源から第二給電部に給電される電気量は同じであり、第二給電部における酸化皮膜面での給電電流密度は、約25 A/dm<sup>2</sup>であった。第二給電部では、1.35 g/m<sup>2</sup>の酸化皮膜面から給電することになった。10 最終的な酸化皮膜量は2.7 g/m<sup>2</sup>であった。こま

テトラエトキシシラン	38 g
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	13 g
85%リン酸水溶液	12 g
イオン交換水	15 g
メタノール	100 g

【0116】この溶液を三口フラスコに移し、還流冷却器を取り付け三口フラスコを室温のオイルバスに浸した。三口フラスコの内容物をマグネチックスターラーで攪拌しながら、30分間で50℃まで上昇させた。浴温を50℃に保ったまま、更に1時間反応させ液組成物（ゾル液）を得た。このゾル液をメタノール/エチレングリコール=20/1（重量比）で0.5重量%になるように希釈し、前記アルミニウム基板〔AS-1〕にホイラー塗布し、100℃で1分乾燥させた。その時の塗

エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体	0.1 g
2-アミノエチルホスホン酸	0.1 g
メタノール	50 g
イオン交換水	50 g

このように作成した支持体を〔AS-4〕とする。

【0118】〔感光層の塗設〕このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成のネガ型感光性組成物を乾

（ネガ型感光性組成物）

付加重合性化合物（表2中に記載の化合物）	1.5 g
バインダーポリマー（表1中に記載の化合物）	2.0 g
増感色素（表2中に記載の化合物）	0.2 g
光重合開始剤（表2中に記載の化合物）	0.4 g
共増感色素（表2中に記載の化合物）	0.4 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
（大日本インキ化学工業（株）製、メガファックF-177）	
熱重合禁止剤	0.01 g
（N-ニトロソフェニルヒドロキシシラミンアルミニウム塩）	
下記組成の着色顔料分散物	2.0 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

【0120】

（着色顔料分散物組成）

Pigment Blue 15:6	15重量部
アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体	10重量部

でのアルミニウム支持体を〔AS-1〕とする。

【0114】〔親水化処理〕アルミニウム支持体〔AS-1〕に、印刷版非画像部としての親水性を高めるため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は10 mg/m<sup>2</sup>であった。この基板を〔AS-2〕とする。

【0115】〔中間層の塗設〕下記の手順によりSG法の液状組成物（ゾル液）を調整した。ピーカーに下記組成物を秤量し、25℃で20分間攪拌した。

布量は3.5 mg/m<sup>2</sup>であった。この塗布量はケイ光X線分析法によりSi元素量を求め、それを塗布量とした。このように作成した支持体を〔AS-3〕とする。次に、アルミニウム支持体〔AS-2〕に下記組成の液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は10 mg/m<sup>2</sup>であった。

【0117】

乾燥塗布量が表2記載の量となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ感光層を形成させた。

【0119】

(共重合モル比 80/20、重量平均分子量 4 万)

シクロヘキサノン

15 重量部

メトキシプロピルアセテート

20 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル

40 重量部

【0121】〔保護層の塗設〕この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度 98 モル%、重合度 550）の 3 重量%の水溶液を乾燥塗布重量が 2 g/m<sup>2</sup> となるように塗布し、100℃で 2 分間乾燥した。

【0122】〔ネガ型感光性平板印刷版の露光〕上記のようにして得られたネガ型感光性平板印刷版を FD-YAG (532 nm) レーザー露光機（ハイデルベルグ社製プレートセッター：グーテンベルグ）を用い、版面露光エネルギー密度 200 μJ/cm<sup>2</sup> となる様に露光パワーを調節し、ベタ画像露光および、2540 dpi、175 線/インチ、1%刻みで 1 から 99% となる網点画像露光を行った。

【0123】〔現像/製版〕富士写真フイルム（株）製自動現像機 FL P-813 に、表 3 記載の現像液と富士写真フイルム（株）製フィニッシャー FP-2W をそれぞれ仕込み、現像液温度 30℃、現像時間 18 秒の条件で露光済みの版を現像/製版し、平版印刷版を得た。

【0124】〔画像部耐刷性試験〕印刷機としてローランド社製 R201 を使用し、インキとして大日本インキ（株）社製グラフ G (N) を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって画像部耐刷性を調べた。数字が大きいくほど耐刷性が良い。

【0125】〔網点耐刷性強制試験〕印刷機としてロー

ランド社製 R201 を使用し、インキとして大日本インキ社製グラフ G (N) を使用した。印刷開始から 5,000 枚目に富士写真フイルム（株）製 PS プレートクリーナー CL-2 を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、10,000 枚印刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。

【0126】（実施例 21～30、比較例 4～6）実施例 1～20 と同様に表 4 に示すネガ型感光性平板印刷版に関し性能を評価した。

【0127】以下に、表 3 および表 4 の中に記載された各化合物を示す。

〔付加重合性化合物〕

M-1：ペンタエルスリトールテトラアクリレート（新中村化学工業（株）製；NK エステル A-TMMT）

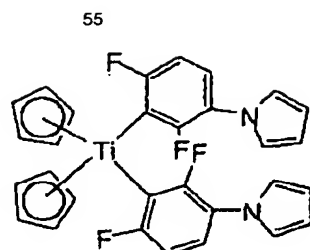
M-2：グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー（共栄社化学（株）製；UA101H）

M-3：ジペンタエリスリトールアクリレート（新中村化学工業（株）製；NK エステル A-9530）

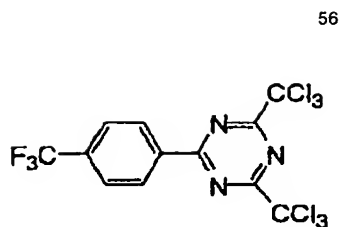
〔表 3 及び 4 における光重合開始剤用素材〕

【0128】

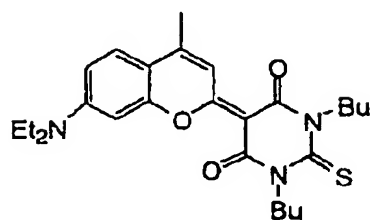
【化 17】



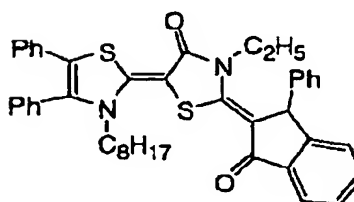
I-1



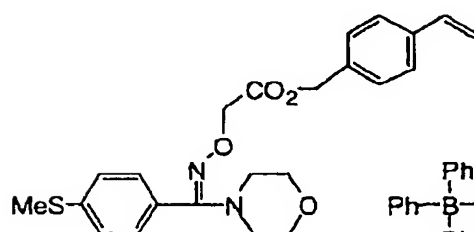
I-2



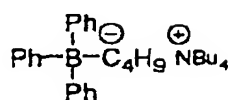
S-1



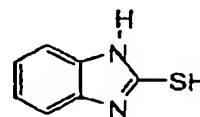
S-2



C-1



C-2



C-3

## 【0129】〔バインダーポリマー〕

## PR-1

メタクリル酸アリル (POC-1) / メタクリル酸共重合体 (共重合モル比; 80/20)

NaOH 滴定により求めた実測酸価 1.70 meq/g  
GPC 測定より求めた重量平均分子量 4.8 万

## PR-2

メタクリル酸アリル (POC-1) / 2-[2-(メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニル]安息香酸共重合体 (共重合モル比; 70/30)

NaOH 滴定により求めた実測酸価 1.72 meq/g  
GPC 測定より求めた重量平均分子量 9.5 万

## PR-3

メタクリル酸アリル / 3-[2-(メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニル]プロピオン酸共重合体 (共重合モル比; 70/30)

NaOH 滴定により求めた実測酸価 1.72 meq/g  
GPC 測定より求めた重量平均分子量 9.5 万

## PA-1

下記ジイソシアネートとジオールの縮重合体であるポリウレタン樹脂

4,4'-ジフェニルメタンジイソイソシネート (MDI)

## I)

30 ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)

ポリプロピレングリコール、重量平均分子量 1000 (PPG1000)

2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸 (DMPA)

共重合モル比 (MDI/HMDI/PPG1000/DMPA) 40/10/15/35

NaOH 滴定により求めた実測酸価 1.05 meq/g  
GPC 測定より求めた重量平均分子量 4.5 万

## PA-2

40 メタクリル酸メチル / アクリロニトリル / N-[4-スルファモイル]フェニル]メタクリルアミド共重合体 (共重合モル比; 37/30/33)

GPC 測定より求めた重量平均分子量 4.9 万

## 【0130】〔現像液〕

## D-1

下記組成からなる pH10 の水溶液

モノエタノールアミン 0.1 重量部

トリエタノールアミン 1.5 重量部

下記式 1 の化合物 4.0 重量部

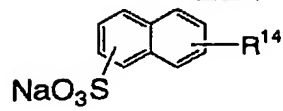
下記式 2 の化合物 2.5 重量部

57

58

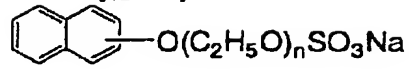
下記式 3 の化合物  
水

0.2 重量部  
91.7 重量部

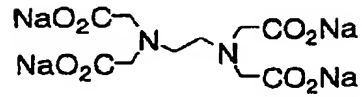


(式1)

【0131】  
【化18】



(式2)



(式3)

【0132】上記 (式 1) 中、 $R^{14}$  は水素原子またはブチル基を表す。

D-2

下記組成からなる水溶液

1 K ケイ酸カリウム

3.0 重量部

水酸化カリウム

1.5 重量部

前記式 3 の化合物

0.2 重量部

水

95.3 重量部

【0133】

【表 3】

20

30

40

50

表3

No.	支持体	感光層						現象液	耐刷性	
		付加重合性化合物	バインダーポリマー	光重合開始剤	増感色素	共増感剤	乾燥塗布量(g/m <sup>2</sup> )		画像部(万枚)	網点部
実施例1	AS-3	M-1	P-1	I-1	S-1	C-1	1.4	D-2	40	極めて良好
実施例2	AS-3	M-1	P-2	I-1	S-2	C-1	1.3	D-2	22	良好
実施例3	AS-3	M-2	P-4	I-2	S-1	C-1	1.4	D-2	33	極めて良好
実施例4	AS-1	M-2	P-5	I-1	S-2	C-1	1.4	D-1	35	良好
実施例5	AS-3	M-2	P-7	I-1	S-2	C-2	1.4	D-2	33	良好
実施例6	AS-3	M-3	P-9	I-2	S-1	C-3	1.6	D-2	27	極めて良好
実施例7	AS-3	M-1	P-11	I-1	S-1	C-1	1.2	D-2	28	良好
実施例8	AS-3	M-1	P-13	I-1	S-2	C-1	1.4	D-1	37	極めて良好
実施例9	AS-1	M-2	P-16	I-2	S-1	C-1	1.4	D-2	37	極めて良好
実施例10	AS-1	M-2	P-17	I-2	S-1	C-2	1.5	D-1	34	極めて良好
実施例11	AS-3	M-2	P-18	I-1	S-1	C-2	1.4	D-2	21	良好
実施例12	AS-3	M-2	P-20	I-1	S-2	C-1	1.3	D-2	27	極めて良好
実施例13	AS-1	M-3	P-22	I-2	S-1	C-1	1.4	D-2	25	極めて良好
実施例14	AS-3	M-3	P-23	I-1	S-2	C-3	1.7	D-1	23	極めて良好
実施例15	AS-3	M-1	P-24	I-2	S-1	C-1	1.4	D-2	27	良好
実施例16	AS-3	M-2	P-25	I-1	S-2	C-1	1.3	D-2	27	極めて良好
実施例17	AS-1	M-3	P-26	I-2	S-1	C-1	1.4	D-2	25	良好
実施例18	AS-3	M-3	P-27	I-1	S-2	C-3	1.7	D-1	23	極めて良好
実施例19	AS-1	M-2	P-28	I-1	S-2	C-3	1.5	D-1	30	良好
実施例20	AS-3	M-1	P-29	I-2	S-1	C-1	1.4	D-2	27	良好
比較例1	AS-3	M-1	PR-1	I-1	S-1	C-1	1.4	D-2	5	極めて良好
比較例2	AS-3	M-1	PR-2	I-2	S-2	C-1	1.4	D-2	11	版飛び
比較例3	AS-3	M-2	PR-3	I-1	S-1	C-2	1.4	D-2	4	版飛び



表4

No.	支持体	感光層							現像液	耐刷性			
		付加重合性 化合物	バインダーポリマー		重量比 (1:2)	光重合 開始剤	増感色素	共増感剤		乾燥塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	画像部 (万枚)	網点部	
			1	2									
実施例21	AS-1	M-1	P-3	P-6	5/5	I-1		S-2	C-1	1.4	D-2	30	良好
実施例22	AS-3	M-3	P-8	P-21	6/4	I-1		S-1	C-1	1.2	D-2	28	良好
実施例23	AS-3	M-2	P-8	P-30	7/3	I-2		S-1	C-2	1.2	D-2	34	良好
実施例24	AS-1	M-2	P-10	P-21	8/2	I-1		S-1	C-1	1.4	D-1	33	良好
実施例25	AS-3	M-1	P-12	P-28	9/1	I-2		S-2	C-3	1.4	D-1	21	極めて良好
実施例26	AS-3	M-1	P-14	P-15	3/7	I-2		S-1	C-1	1.6	D-2	24	極めて良好
実施例27	AS-1	M-2	P-1	PA-1	8/2	I-1		S-1	C-1	1.4	D-2	21	極めて良好
実施例28	AS-3	M-3	P-10	PA-2	5/5	I-1		S-1	C-1	1.4	D-1	23	極めて良好
実施例29	AS-3	M-2	P-10	PA-2	7/3	I-2		S-2	C-3	1.7	D-1	22	極めて良好
実施例30	AS-3	M-1	P-26	PR-3	7/3	I-2		S-2	C-1	1.2	D-1	27	良好
比較例4	AS-3	M-2	P-1	PA-1	5/5	I-2		S-2	C-1	1.3	D-2	9	版飛び
比較例5	AS-1	M-2	P-1	PA-2	8/2	I-1		S-1	C-1	1.5	D-2	4	良好
比較例6	AS-3	M-3	P-3	PA-1	9/1	I-1		S-1	C-3	1.5	D-1	20	版飛び

【0135】（実施例31～50、比較例7～9）  
 [感光層の塗設] 下記感光層塗布液を調整し、アルミニウム支持体[AS-4]にワイヤーバーを用いて乾燥後の被覆量が表5に記載の量になるように塗布し、温風式

## 感光層塗布液

付加重合性化合物（表2中に記載の化合物）  
 バインダーポリマー（表5中に記載の化合物）  
 赤外線吸収剤（IR-1）

1.0g  
 1.0g  
 0.08g

乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して感光層を形成した。

【0136】

63

64

熱重合開始剤（表5中に記載の化合物）	0.3g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.01g
（大日本インキ化学工業（株）製、メガファックF-176）	
ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04g
メチルエチルケトン	9.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	8.0g
メタノール	10.0g

【0137】〔保護層の塗設〕この感光層上に必要に応じてポリビニルアルコール（ケン化度98モル%、重合度550）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥した。

【0138】〔ネガ型感光性平板印刷版の露光〕上記のように得られたネガ型感光性平板印刷版を水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/cm<sup>2</sup>、解像度2400dpiの条件で露光した。

【0139】〔現像／製版〕露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン900Nに、表5記載の現像液とフィニッシャー富士写真フイルム（株）製FN-6の1:1水希釈液現像をそれぞれ仕込み、30℃で現像／製版し、平版印刷版を得た。

【0140】〔画像部耐刷性試験〕印刷機として小森コ

ーポレーション（株）製リスロンを使用し、インキとして大日本インキ（株）社製グラフG（N）を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって画像部耐刷性を調べた。数字が大きいほど耐刷性が良い。

【0141】〔網点耐刷性強制試験〕印刷機として小森コーポレーション（株）製リスロンを使用し、インキとして大日本インキ社製グラフG（N）を使用した。印刷開始から5,000枚目に富士写真フイルム（株）製PSプレートクリーナーCL-2を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、10,000枚印刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。

【0142】

【表5】

30

40

50

表5

No.	支持体	感光層						保護層	現像液	耐刷性	
		付加重合性化合物	バインダーポリマー		重量比 (1:2)	熱重合 開始剤	乾燥塗布量 (g/m <sup>2</sup> )			画像部 (万枚)	網点部
			1	2							
実施例31	AS-4	M-3	P-2	なし	-	OI-1	1.4	なし	D-3	38	極めて良好
実施例22	AS-4	M-3	P-3	なし	-	OI-1	1.2	あり	D-3	40	良好
実施例33	AS-1	M-2	P-5	なし	-	OI-2	1.2	なし	D-2	25	良好
実施例34	AS-4	M-1	P-7	なし	-	OI-1	1.2	あり	D-1	33	極めて良好
実施例35	AS-2	M-3	P-11	なし	-	OI-2	1.3	なし	D-3	21	極めて良好
実施例36	AS-4	M-3	P-14	なし	-	OI-3	1.1	なし	D-3	28	極めて良好
実施例37	AS-3	M-2	P-16	なし	-	OI-1	1.3	あり	D-3	32	極めて良好
実施例38	AS-3	M-2	P-19	なし	-	OI-1	1.3	なし	D-2	23	極めて良好
実施例39	AS-4	M-1	P-21	なし	-	OI-2	1.3	なし	D-1	36	極めて良好
実施例40	AS-4	M-1	P-23	なし	-	OI-2	1.5	あり	D-1	27	良好
実施例41	AS-3	M-3	P-25	なし	-	OI-3	1.2	あり	D-3	30	良好
実施例42	AS-3	M-3	P-27	なし	-	OI-1	1.3	なし	D-2	24	良好
実施例43	AS-4	M-3	P-29	なし	-	OI-2	1.4	なし	D-1	34	良好
実施例44	AS-4	M-2	P-10	P-6	8/2	OI-1	1.2	あり	D-3	33	良好
実施例45	AS-2	M-1	P-12	P-24	9/1	OI-3	1.2	なし	D-3	21	極めて良好
実施例46	AS-4	M-3	P-14	PR-1	8/2	OI-2	1.3	なし	D-2	24	極めて良好
実施例47	AS-4	M-2	P-1	PA-1	8/2	OI-2	1.3	なし	D-1	36	極めて良好
実施例48	AS-3	M-3	P-10	PA-2	5/5	OI-1	1.4	あり	D-3	23	極めて良好
実施例49	AS-3	M-2	P-10	PA-2	7/3	OI-1	1.1	なし	D-3	22	極めて良好
実施例50	AS-1	M-3	P-26	PR-3	7/3	OI-2	1.3	なし	D-1	27	良好
比較例7	AS-4	M-3	P-1	なし	-	OI-1	1.3	なし	D-1	3	版飛び
比較例8	AS-4	M-2	P-2	なし	-	OI-1	1.2	なし	D-3	5	良好
比較例9	AS-4	M-3	P-3	PA-1	9/1	OI-3	1.2	あり	D-3	10	版飛び

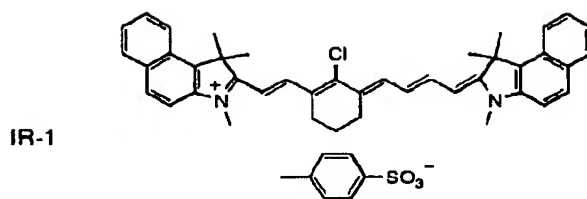
【0143】(表5中の熱重合開始剤)

【化19】

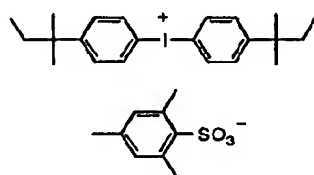
【0144】

67

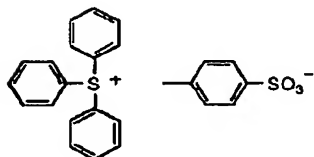
68



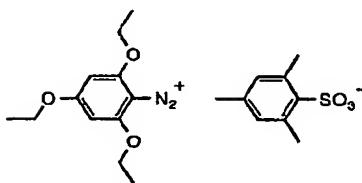
OI-1



OI-2



OI-3



【0145】

〔表5中の現像液〕

D-3

炭酸ナトリウムの一水和物	10 g
炭酸水素カリウム	10 g
イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム	15 g
ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム	15 g
エチレングリコールモノナフチルエーテルモノスルフェートのナトリウム塩	10 g
亜硫酸ナトリウム	1 g
エチレンジアミン4酢酸四ナトリウム	0.1 g
イオン交換水	938.9 g

【0146】表3～5から明らかなように、一般式(I)で表される繰り返し構造を有する高分子バインダーを含有する感光層を設けたネガ型感光性平板印刷版からは、非常に優れた耐刷性有する印刷版が得られた。

【0147】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のネガ型感

40 光性平板印刷版は、一般式(I)で表される繰り返し構造を有する高分子バインダーを含有する感光層を設けることによって、非常に高い耐刷性を有する平板印刷版を与える。また、本発明のネガ型感光性平板印刷版はレーザー光による走査露光に適しており、高速での書き込みが可能であり、高い生産性を併せ持つ。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 20/26		C 0 8 F 20/26	4 J 1 0 0
20/58		20/58	
265/00		265/00	
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/027		7/027	
7/028		7/028	

F ターム(参考) 2H025 A401 A412 A403 A408 A401  
 B412 C400 C414 C415 C443  
 F417  
 2H096 A406 B405 E404 E423 G408  
 4J011 A405 A404 B401 B402 C401  
 C405 C408 C410 D404 P440  
 P402 P408 Q413 Q423 Q424  
 Q439 Q413 R403 R412 S476  
 S478 S487 S488 T403 U402  
 V401 W401 X402  
 4J015 A401 B401 E404 E405 E406  
 4J026 A445 A447 A448 A450 A459  
 A461 A462 A409 A423 B405  
 B412 B424 B428 B429 B436  
 B438 B439 B441 B450 B401  
 D402 D412 D413 D419 D436  
 G406  
 4J100 A408P A421P A406P B402P  
 B403P B408P B412P B415P  
 B416P B428P B434P B437P  
 B438P B401P B402P B404P  
 B408P B409P B412P B422P  
 B423P B426P B433P B453P  
 B455P B433P C401 C404  
 D401 D429 J438